

## 明細書

## 電解コンデンサの製造方法

## 5 技術分野

この発明は電解コンデンサの製造方法、特に低インピーダンス特性、および高耐電圧特性を有する電解コンデンサの製造方法に関する。

## 背景技術

10 電解コンデンサは、一般的には帯状の高純度のアルミニウム箔に、化学的あるいは電気化学的にエッティング処理を施して、アルミニウム箔表面を拡大させるとともに、このアルミニウム箔をホウ酸アンモニウム水溶液等の化成液中にて化成処理して表面に酸化皮膜層を形成させた陽極電極箔と、エッティング処理のみを施した高純度のアルミニウム箔からなる陰極電極箔とを、マニラ紙等からなるセパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成する。そして、このコンデンサ素子は、電解コンデンサ駆動用の電解液を含浸した後、アルミニウム等からなる有底筒状の外装ケースに収納する。外装ケースの開口部には弾性ゴムからなる封口体を装着し、絞り加工により外装ケースを密封している。

20 ここで、コンデンサ素子に含浸される高電導率を有する電解コンデンサ駆動用の電解液として、 $\gamma$ -アブチロラクトンを主溶媒とし、溶質として環状アミジン化合物を四級化したカチオンであるイミダゾリニウムカチオンやイミダゾリウムカチオンを、カチオン成分とし、酸の共役塩基をアニオン成分とした塩を溶解させたものが用いられている。（特開平08-321440号公報及び特開平08-321441号公報参照）。

25 しかしながら、近年、電子情報機器はデジタル化され、さらにこれらの電子情報機器の心臓部であるマイクロプロセッサの駆動周波数の高速化が進んでいる。これ

に伴って、周辺回路の電子部品の消費電力の増大化が進み、それに伴うリップル電流の増大化が著しく、この回路に用いる電解コンデンサには、低インピーダンス特性が要求される。

また、特に車載の分野では、自動車性能の高機能化に伴って、前述の低インピーダンス特性に対する要求が高い。ところで、車載用回路の駆動電圧は 14 V であるが、消費電力の増大にともなって 42 V へと進展しつつあり、このような駆動電圧に対応するには電解コンデンサの耐電圧特性は 28 V、84 V 以上が必要である。さらに、この分野では高温使用の要求があり、電解コンデンサには高温寿命特性が要求される。

ところが、前記の電解コンデンサでは、このような低インピーダンス特性に対応することができず、また、耐電圧も 30 V が限界で、28 V には対応できるものの、84 V 以上というような高耐電圧の要求には答えることができなかつた。

#### 発明の開示

本発明は、低インピーダンス特性を有し、さらに 100 V 級の高耐電圧特性を有し、高温寿命特性も良好な電解コンデンサを提供することを目的とする。

本発明の電解コンデンサの製造方法は、陽極電極箔と陰極電極箔とセパレータを巻回し、かつ電解液を含浸させてなるコンデンサ素子を外装ケースに収納してなる電解コンデンサにおいて、前記電解液として四弗化アルミニウム塩を含有する電解液を用い、かつこの電解液をコンデンサ素子に含浸した後の製造工程においてコンデンサ素子に含有される水分量を 0.7 wt % 以下に制御することを特徴としている。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明に用いる電解コンデンサ用電解液は、四弗化アルミニウム塩を含有している。

四弗化アルミニウム塩は四弗化アルミニウムをアニオン成分とする塩であるが、この塩としてはアンモニウム塩、アミン塩、4級アンモニウム塩、または四級化環状アミジニウムイオンをカチオン成分とする塩を用いることができる。アミン塩を構成するアミンとしては、一級アミン（メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、エチレンジアミン、モノエタノールアミン等）、二級アミン（ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、エチルメチルアミン、ジフェニルアミン、ジエタノールアミン等）、三級アミン（トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン等）があげられる。また、第4級アンモニウム塩を構成する第4級アンモニウムとしてはテトラアルキルアンモニウム（テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、メチルトリエチルアンモニウム、ジメチルジエチルアンモニウム等）、ピリジウム（1-メチルピリジウム、1-エチルピリジウム、1, 3-ジエチルピリジウム等）が挙げられる。

さらに、四級化環状アミジニウムイオンをカチオン成分とする塩においては、カチオン成分となる四級化環状アミジニウムイオンは、N, N, N'-置換アミジン基をもつ環状化合物を四級化したカチオンであり、N, N, N'-置換アミジン基をもつ環状化合物としては、以下の化合物が挙げられる。イミダゾール単環化合物（1-メチルイミダゾール、1-フェニルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、1-エチル-2-メチルイミダゾール、2-エチル-1-メチルイミダゾール、20 1, 2-ジエチルイミダゾール、1, 2, 4-トリメチルイミダゾール等のイミダゾール同族体、1-メチル-2-オキシメチルイミダゾール、1-メチル-2-オキシエチルイミダゾール等のオキシアルキル誘導体、1-メチル-4 (5)-ニトロイミダゾール等のニトロ誘導体、1, 2-ジメチル-5 (4)-アミノイミダゾール等のアミノ誘導体等）、ベンゾイミダゾール化合物（1-メチルベンゾイミダゾール、1-メチル-2-ベンジルベンゾイミダゾール、1-メチル-5 (6)-ニトロベンゾイミダゾール等）、2-イミダゾリン環を有する化合物（1-メチル

イミダゾリン、1, 2-ジメチルイミダゾリン、1, 2, 4-トリメチルイミダゾリン、1-メチル-2-フェニルイミダゾリン、1-エチル-2-メチルイミダゾリン、1, 4-ジメチル-2-エチルイミダゾリン、1-メチル-2-エトキシメチルイミダゾリン等)、テトラヒドロピリミジン環を有する化合物(1-メチル-5, 1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、1, 2-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデセン-7、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]ノネン-5等)等である。

本発明に用いる電解コンデンサ用電解液の溶媒としては、プロトン性極性溶媒、非プロトン性溶媒、及びこれらの混合物を用いることができる。プロトン性極性溶媒としては、一価アルコール類(エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロブタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等)、多価アルコール類およびオキシアルコール化合物類(エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メトキシプロピレングリコール、ジメトキシプロパノール等)などが挙げられる。また、非プロトン性の極性溶媒としては、アミド系(N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリックアミド等)、ラクトン類(γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、δ-バレロラクトン等)、スルホラン系(スルホラン、3-メチルスルホラン、2, 4-ジメチルスルホラン等)、環状アミド系(N-メチル-2-ピロリドン等)、カーボネイト類(エチレンカーボネイト、プロピレンカーボネイト、イソブチレンカーボネイト等)、ニトリル系(アセトニトリル等)、スルホキシド系(ジメチルスルホキシド等)、2-イミダゾリジノン系[1, 3-ジアルキル-2-イミダゾリジノン(1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジ(n-プロピル)-2-イミダゾリジノン等)、1,

3, 4-トリアルキル-2-イミダゾリジノン(1, 3, 4-トリメチル-2-イミダゾリジノン等)】などが代表として、挙げられる。

そして、本発明の製造方法において電解コンデンサのコンデンサ素子に含有される水分量をコンデンサ素子の全重量に対して、0.7 wt %以下としている。ここで、コンデンサ素子とはコンデンサ素子のリード線のコンデンサ素子から引き出された部分を切断した部分をいう。このような水分量とするには以下の方法を用いることができる。すなわち、電解コンデンサの製造工程においては、コンデンサ素子に電解液を含浸した後、外装ケースに封入するまでに吸湿してコンデンサ素子内の水分量が増大する。したがって、この工程を乾燥雰囲気中で行うか、封入前でコンデンサ素子内の水分を除去することによって、コンデンサ素子内の水分量を0.7 wt %以下とすることができる。例えば、0.1 wt %以下の水分含有量の低い電解コンデンサ用電解液を用い、電解液の含浸前にコンデンサ素子を高温乾燥空气中に放置して乾燥し、含浸後、グローブボックス等の乾燥雰囲気中で外装ケースへ封入、封口する方法、電解液を含浸したコンデンサ素子を40～60℃のもとで、減圧乾燥する方法などをとることができる。

これらのこととは以下の考察から明らかとなった。すなわち、本発明に用いる電解コンデンサ用電解液を用いた電解コンデンサを高耐湿雰囲気中に放置したところ、特性が劣化した。このコンデンサ素子から取り出した電解液中の水分量は、コンデンサ素子の全重量に対して0.7 wt %以下であった。また、フタル酸水素1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウムを用いた従来の電解液を含浸したコンデンサ素子を同様に放置した場合、その水分量は2 wt %まで上昇した。更に、本発明に用いる電解液に水分を含有させコンデンサ素子に含浸することなくそのまま高温放置したところ電解液自体の特性の劣化はなかった。これらのことからコンデンサ素子内に浸透した水分が0.7 wt %を越えると、水分が電極箔の酸化皮膜と反応して電解コンデンサの特性の劣化をもたらし、0.7 wt %を越える水分は、反応によりいわば消費されていると考えられた。したがって、この電解液をコンデン

サ素子に含浸した後の製造工程においてコンデンサ素子に含有される水分量を0.7 wt %以下にすることによって、電解コンデンサの特性の劣化を防止することができる。

また、このように電解液を含浸したコンデンサ素子がその後の製造工程中に水分を吸収すると、コンデンサ素子内で水分の偏在がおこると考えられる。すなわち、コンデンサ素子端面に近い部分に水分が多くなり、この部分での酸化皮膜との反応性が特に高くなる。

したがって、このような水分の偏在があっても製品としての電解コンデンサの特性に影響させないためには、含浸する電解液中の水分量の適正制御のほかに、含浸した後の製造工程において水分量を0.7 wt %以下に制御することが重要と考えられる。そのため、例えば含浸する電解液中に、コンデンサ素子全重量に対する水分量が0.3 wt %含まれている場合は、含浸後の製造工程中で吸収が許容される水分量は0.4 wt %となる。

以上の本発明の製造方法による電解コンデンサは、低インピーダンス特性および100V級の高耐電圧特性を有し、高温寿命特性も良好である。すなわち、本発明では、電解液をコンデンサ素子に含浸した後の製造工程においてコンデンサ素子内に含有される水分量を0.7 wt %以下に制御しているので、四弗化アルミニウム塩を用い、高温寿命試験を行った場合、コンデンサ素子内に含有される水分によって電解液と電極箔との反応性が大きくなつて特性に影響を与えるというようなことがなく、高温寿命特性は安定している。

さらに、本発明においては、電極箔としては、リン酸処理を施した電極箔を用いる。陽極電極箔、陰極電極箔の片方でも本発明の効果はあるが、両方に用いると両電極箔の劣化が抑制されるので通常は両方に用いる。通常高純度のアルミニウム箔に化学的あるいは電気化学的にエッティング処理を施してエッティング箔とするが、本発明の電極箔としては、このエッティング工程での交流エッティングの前処理、中間処理、または後処理にリン酸塩水溶液浸漬処理を行う等によって得たエッティング箔を

陰極電極箔として用いる。そして、このエッティング箔もしくはリン酸処理を施していないエッティング箔にリン酸化成を施すか、化成前、中間、または後処理にリン酸浸漬を行った電極箔を陽極電極箔として用いる。

また、前記の電解コンデンサ用電解液にリン化合物を添加すると本発明の効果は

5 向上する。このリン化合物としては、以下のものを挙げることができる。正リン酸、  
亜リン酸、次亜リン酸、及びこれらの塩、これらの塩としては、アンモニウム塩、  
アルミニウム塩、ナトリウム塩、カルシウム塩、カリウム塩である。また、リン酸  
エチル、リン酸ジエチル、リン酸ブチル、リン酸ジブチル等のリン酸化合物、1-  
ヒドロキシエチリデン-1、1-ジホスホン酸、アミノトリメチレンホスホン酸、  
10 フェニルホスホン酸等のホスホン酸化合物等が挙げられる。また、メチルホスフィ  
ン酸、ホスフィン酸ブチル等のホスフィン酸  
化合物が挙げられる。

さらに、以下のような、縮合リン酸又はこれらの塩をあげることができる。ピロ  
リン酸、トリポリリン酸、テトラポリリン酸等の直鎖状の縮合リン酸、メタリン酸、  
15 ヘキサメタリン酸等の環状の縮合リン酸、又はこのような鎖状、環状の縮合リン酸  
が結合したものである。そして、これらの縮合リン酸の塩として、アンモニウム塩、  
アルミニウム塩、ナトリウム塩、カルシウム塩、カリウム塩等を用いることができる。

添加量は0.05～3wt%、好ましくは0.1～2wt%である。

20 以上の本発明の電解コンデンサは、低インピーダンス特性および100V級の高  
耐電圧特性を有し、高温寿命特性はさらに良好である。すなわち、四弗化アルミニ  
ウム塩を用い、高温寿命試験を行った場合、電解液中の水分によって電解液と電極  
箔との反応性が大きくなつて特性に影響を与えるが、以上の電解コンデンサはリン  
酸処理を施した電極箔を用いているので、電解液と電極箔の反応が抑制されて、高  
25 温寿命特性はさらに安定する。

また、本発明においては、封口体としてイソブチレンとイソプレンとジビニルベ

ンゼンとの共重合体からなるブチルゴムポリマーに架橋剤として過酸化物を添加した過酸化物部分架橋ブチルゴムを用いる。過酸化物加硫に用いる加硫剤としてはケトンパーオキサイド類、パーオキシケタール類、ハイドロパーオキサイド類、ジアルキルパーオキサイド類、ジアシルパーオキサイド類、パーオキシジカーボネート類、パーオキシエステル類などを挙げることができる。具体的には、1, 1-ビス-*t*-ブチルパーオキシー-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、*n*-ブチル-4, 4-ビス-*t*-ブチルパーオキシバレート、ジクミルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、1, 3-ビス(*t*-ブチルパーオキシーイソプロピル)ベンゼン、2, 10 5-ジメチル-2, 5-ジ-*t*-ブチルパーオキシルヘキシン-3、*t*-ブチルパーオキシクメン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼンなどを挙げることができる。

以上のような、本発明の電解コンデンサは、封口体としてイソブチレンとイソブレンとジビニルベンゼンとの共重合体からなるブチルゴムポリマーに架橋剤として過酸化物を添加した過酸化物部分架橋ブチルゴムを用い、四弗化アルミニウム塩を含む電解液を用いているので、低インピーダンス特性および100V級の高耐電圧特性を有し、本発明に用いる封口体と電解液が有する良好な高温特性によって高温寿命特性はさらに向上する。

また、従来の四級化環状アミジン化合物においては陰極引き出し手段の近傍で発生する水酸イオンとの反応による漏液傾向があったが、本発明においては、封口体の貫通孔とリード線の間の良好な封止性と本発明に用いる電解液が水酸イオンとの反応性が低いものと思われるが、これらの相乗作用によって漏液状態は防止される。

#### (実施例)

次にこの発明について実施例を示して説明する。コンデンサ素子は陽極電極箔と陰極電極箔をセパレータを介して巻回して形成する。また陽極電極箔、陰極電極箔には陽極引出し用のリード線、陰極引出し用のリード線がそれぞれ接続されている。

これらのリード線は、電極箔に当接する接続部とこの接続部と一体に形成した丸棒部、および丸棒部の先端に固着した外部接続部からなる。また、接続部および丸棒部は99%のアルミニウム、外部接続部は銅メッキ鉄鋼線（以下CP線という）からなる。このリード線の、少なくとも丸棒部の表面には、リン酸アンモニウム水溶液による化成処理により酸化アルミニウムからなる陽極酸化皮膜が形成されている。このリード線は、接続部においてそれぞれステッチや超音波溶接等の手段により両極電極箔に電気的に接続されている。

陽極電極箔は、純度99.9%のアルミニウム箔を酸性溶液中で化学的あるいは電気化学的にエッティングして拡面処理した後、アジピン酸アンモニウムの水溶液中で化成処理を行い、その表面に陽極酸化皮膜層を形成したものを用いる。

そして、電解液を含浸したコンデンサ素子を、有底筒状のアルミニウムよりなる外装ケースに収納し、外装ケースの開口部に封口体を装着するとともに、外装ケースの端部に絞り加工を施して外装ケースを密封する。封口体は、リード線をそれぞれ導出する貫通孔を備えている。

ここで、本発明においては電解液含浸前にコンデンサ素子を乾燥し、その後の工程を湿度管理したグローブボックス内で行い、外装ケース収納、密封、エージング後分解して素子水分量を測定した。

ここで用いた電解コンデンサ用電解液は、アーブチロラクトン80wt%、四弗化アルミン酸1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリニウム20wt%である。

以上のように構成した電解コンデンサの定格は、100WV-22μFであり、これらの電解コンデンサの特性を評価した。試験条件は105℃、1000時間負荷である。その結果を（表1）に示す。

(表1)

	素子水分量 (wt %)	初期特性		105℃-1000時間	
		Cap ( $\mu$ F)	$\tan \delta$	$\Delta Cap$ (%)	$\tan \delta$
実施例 1	0. 2	22.9	0.011	-0.6	0.014
実施例 2	0. 4	22.9	0.011	-0.7	0.014
実施例 3	0. 7	22.9	0.011	-0.8	0.016
比較例	0. 9	22.9	0.011	-2.8	0.019

Cap : 静電容量、 $\tan \delta$  : 誘電損失の正接、 $\Delta Cap$  : 静電容量変化率

(表1) から明らかなように、実施例において、低インピーダンス特性を有する

100WVの電解コンデンサを実現しており、高温寿命特性は素子水分量が0. 9

5 wt %の比較例に比べて0. 7wt %の実施例3は良好であり、0. 4wt %、0. 2wt %の実施例2、1はさらに良好である。

そして、陽極電極箔または陰極電極箔としてリン酸処理を施した電極箔を用いた場合、高温寿命特性はさらに向上し、加えてリン化合物を電解液に添加すると高温寿命特性はより向上した。また、封口体としてイソブチレンとイソブレンとジビニ10 ルベンゼンとの共重合体からなるブチルゴムポリマーに架橋剤として過酸化物を添加した過酸化物部分架橋ブチルゴムを用いた場合、耐漏液特性が向上した。

### 産業上の利用可能性

この発明によれば、四弗化アルミニウム塩を含有する電解コンデンサ用電解液を

15 用い、かつこの電解液をコンデンサ素子に含浸した後の製造工程においてコンデンサ素子に含有される水分量を0. 7wt %以下に制御するので、低インピーダンス特性、高耐電圧特性を有し、高温寿命特性も良好な電解コンデンサを提供することができる。

## 請求の範囲

1. 陽極電極箔と陰極電極箔とセパレータを巻回し、かつ電解液を含浸させてなるコンデンサ素子を外装ケースに収納してなる電解コンデンサにおいて、前記電解液として四弗化アルミニウム塩を含有する電解液を用い、かつこの電解液をコンデンサ素子に含浸した後の製造工程においてコンデンサ素子に含有される水分量を0.7 wt %以下に制御することを特徴とした電解コンデンサの製造方法。
2. 陽極電極箔または陰極電極箔としてリン酸処理を施した電極箔を用いた請求項1記載の電解コンデンサの製造方法。
3. 封口体としてイソブチレンとイソブレンとジビニルベンゼンとの共重合体からなるブチルゴムポリマーに架橋剤として過酸化物を添加した過酸化物部分架橋ブチルゴムを用いた請求項1記載の電解コンデンサの製造方法。